

D3

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C30B 25/02

C30B 29/40 C30B 29/38

H01L 21/20 H01L 33/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00129013.4

[43] 公开日 2001 年 4 月 4 日

[11] 公开号 CN 1289865A

[22] 申请日 2000.9.26 [21] 申请号 00129013.4

[30] 优先权

[32] 1999.9.28 [33] JP [31] 273882/1999

[71] 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 元木健作 冈久拓司 松本直树

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

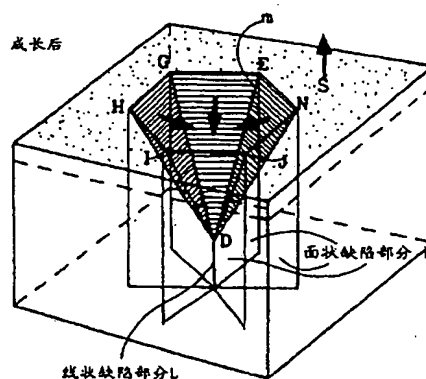
代理人 范明娥

权利要求书 6 页 说明书 36 页 附图页数 12 页

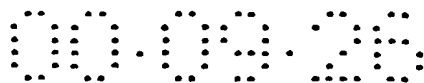
[54] 发明名称 氮化镓单晶体结晶成长法、氮化镓单晶体基板及其制造方法

[57] 摘要

提供一种制造 10^6 cm^{-2} 以下低错位 GaN 单结晶的方法,其特征是气相成长的成长表面不是平面状态,形成具有三维的小面结构,保持小面结构,通过在不埋没小面结构下进行成长,可降低错位,进行单晶体氮化镓的结晶成长。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 气相成长的成长表面不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长, 以降低错位。

2. 根据权利要求 1 记载的单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 三维的小面结构是具有小面的穴, 或是具有小面的穴的复合体。

3. 一种单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 气相成长的成长表面不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长, 而且, 相对于平均的成长面, 具有几乎垂直的面状缺陷, 以此降低错位。

4. 一种单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 气相成长的成长表面不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长, 而且, 相对于平均的成长面, 具有几乎垂直的线状缺陷集合部分, 以此降低错位。

5. 一种单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 气相成长的成长表面不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长, 在由三维小面形成的穴部分中, 相对于平均的成长面, 具有几乎垂直的线状缺陷集合部, 以此降低错位。

6. 一种单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 气相成长的成长表面不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长, 在由三维小面形成的穴部分中, 相对于平均的成长面, 具有几乎垂直的带面状的缺陷, 以此降低错位。

7. 一种单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 气相成长的成长表面不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长, 在由三维小面形成的穴部分中, 相对于平均的成长面, 以放射状的形态, 具有几乎垂直的带面状的缺陷, 以此降低错位。

8. 一种单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 气相成长的成长表面不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长的结晶成长方法中, 在整个区域内, 厚度方向上具有小面成长的历史, 以此降低错位。



9. 根据权利要求 1、3、4、5、6、7 或 8 中任一项记载的单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 平均成长方向是 C 轴方向。

10. 根据权利要求 3、6、7 中任一项记载的单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 相对于平均成长面, 几乎垂直的带面状的缺陷是{11-20}或
5 {1-100}面。

11. 根据权利要求 3、6 或 7 中任一项记载的单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 相对于平均的成长面, 几乎垂直的带面状的缺陷是小倾角粒晶边界。

12. 一种单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 气相成长的成长表面
10 不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长, 降低错位, 随后, 利用机械加工, 使具有平面性, 进一步研磨其表面, 得到平坦的表面。

13. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 机械加工是切片加工。

14. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 机
15 械加工是磨削加工。

15. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在气相成长中和成长后的表面中, 由三维小面结构的表面凹凸部分的平面所观测到的面积相对于其总面积, 比率在 10 % 以上。

16. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在
20 气相成长中和成长后的表面中, 由三维小面形成的成长穴和其复合体形成表面凹凸部分的平面, 所观测到的面积, 相对于从其平面所观测到的总面积的比率在 40 % 以上。

17. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在
25 气相成长中和成长后的表面中, 从由三维小面形成的成长穴及其复合体形成的表面凹凸部分平面所观测到的面积, 相对于其平面观测到的总面积的比率在 80 % 以上, 并相互连结的。

18. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在
30 气相成长中及成长后的表面中, 由三维小面形成的成长穴及其复合体的整个相互连结, 在平均的成长方向上不具有垂直的平面部分。

19. 根据权利要求 12 ~ 18 中任一项记载的单晶体 GaN 基板的制造方

法,特征是,气相成长后的表面中的成长穴及其复合体,含有偏离小面的曲面。

20. 根据权利要求 17 中记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是,在气相成长后的表面中,从由成长穴及其复合体形成的表面凹凸部分的平面观测到的面积,相对于其总面积的比率在 80 % 以上,而且整个面是由含
5 偏离小面的曲面的小面构成。

21. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是,气相成长的成长表面不是平面状态,形成具有三维的小面结构,保持小面结构,在不埋没小面结构下进行成长,降低错位,相对于平均成长表面,具有几乎垂直的线状缺陷集合部分,该线状缺陷集合部分的密度在 10^5cm^{-2} 以下。
10

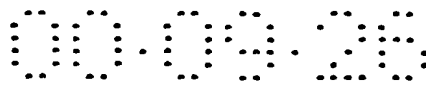
22. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是,气相成长的成长表面不是平面状态,形成具有三维的小面结构,保持小面结构,在不埋没小面结构下进行成长,降低错位,其浸蚀穴的密度在 10^6cm^{-2} 以下。
15

23. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是 GaN 的气相成长是在蓝宝石、SiC、Si、尖晶石、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN 中任一种单晶体基板上进行成长。

24. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是,
20 GaN 的气相成长是在蓝宝石、SiC、Si、尖晶石、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN 中任一种单结晶基板上进行的,在成长到数个以上的厚度后,在厚度方向上切割成切片。

25. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是,GaN 的气相成长,是在具有由表面具有开口部分的非晶质或多晶体形成的膜层的,蓝宝石、SiC、Si、尖晶石、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN 中任一种的单晶体基板上进行成长。
25

26. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法,特征是,GaN 气相成长是在具有由表面有开口部分的非晶质或多晶体形成的膜片层的,蓝宝石、SiC、Si、尖晶石、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN 中任一种形成的单晶体基板上,进行的,在成长到数个以上厚度后,在厚度方向上切割成片。
30



27. 根据权利要求 12 记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, GaN 的气相成长是在蓝宝石、SiC、Si、尖晶石、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN 中任一种单晶体基板上进行后, 除去衬底基板。

5 28. 根据权利要求 27 中记载的单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, GaN 的气相成长是在具有由表面带有开口部分的非晶质或多晶体形成的膜片层的, 蓝宝石、SiC、Si、尖晶石、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN 中任一种单晶基板上进行, 成长后, 去除衬底的基板。

10 29. 一种单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 在 GaAs(111)面上形成膜片层, 在其上, 气相成长的成长表面不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 特别是具有由小面形成的穴和穴的复合体, 在不埋没这些小面结构下进行成长, 降低错位, 随后, 去除 GaAs 基板后, 对表面、里面进行研磨。

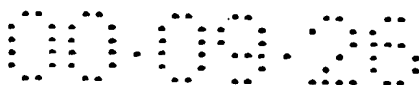
15 30. 一种单晶体 GaN 基板的制造方法, 特征是, 将权利要求 24、26、27、28 中得到的单晶体 GaN 基板作为晶种。再在其上, 进行气相成长的成长表面不是平面状态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 特别是具有由小面形成的穴和穴的复合体, 在不埋没这些小面结构下进行成长, 降低错位。成长成数个以上厚度后, 在厚度方向上加工成切片后, 进
20 行研磨加工。

31. 根据权利要求 2、5、6 或 7 中任一项记载的单晶体 GaN 的结晶成长方法, 特征是, 具有三维小面的穴, 或是具有小面的穴的复合体处的穴的直径, 为 10 μ m ~ 2000 μ m。

32. 一种单晶体 GaN 基板, 特征是, 气相成长的成长表面不是平面状
25 态, 形成具有三维的小面结构, 保持小面结构, 在不埋没小面结构下进行成长, 降低错位, 随后, 用机械加工使之平面性, 再对其表面进行研磨, 得到平坦表面。

33. 根据权利要求 32 记载的单晶体 GaN 基板, 特征是, 在气相成长中和成长后的表面中, 从三维小面结构的表面凹凸部分的平面观测到的面积, 相对于其总面积的比率在 10 % 以上。
30

34. 根据权利要求 32 记载的单晶体 GaN 基板, 特征是, 在气相成长中



和成长后的表面中，从由三维小面形成穴及其复合体形成的表面凹凸部分的平面观测到的面积，相对于从该平面观测到的总面积的比率在 40 % 以上。

5 35. 根据权利要求 32 记载的单晶体 GaN 基板，特征是在气相成长中和成长后的表面中，从由三维小面形成成长的穴及其复合体形成的表面凹凸部分的平面观测到的面积，相对于从该平面观测到的总面积的比率在 80 % 以上，并相互连结。

36. 根据权利要求 32 记载的单晶体 GaN 基板，特征是，在气相成长中及成长后的表面中，由三维小面形成的成长穴及其复合体，整个相互连结，10 不具有 c 面部分。

37. 根据权利要求 32、33、34、35、36 中任一项记载的单晶体 GaN 基板，特征是，气相成长后的表面中，成长穴及复合体含有偏离小面的曲面。

15 38. 根据权利要求 35 记载的单晶体 GaN 基板，特征是，气相成长后的表面中，从由成长穴及其复合体形成的表面凹凸部分的平面观测到的面积，相对于其总面积的比率在 80 % 以上，而且由整个面含有偏离小面的曲面的小面构成。

39. 根据权利要求 32 记载的单晶体 GaN 基板，特征是，气相成长的成长表面不是平面状态，形成具有三维的小面结构，保持小面结构，在不埋20 没小面结构下成长，降低错位，相对于平均成长面，具有几乎垂直的线状缺陷的集合部分，该线状缺陷集合部分的密度在 10^5cm^{-2} 以下。

40. 根据权利要求 32 记载的单晶体 GaN 基板，特征是，气相成长的成长表面不是平面状态，形成具有三维的小面结构，保持小面结构，在不埋没小面结构下进行成长，降低错位，该浸蚀穴的密度在 10^6cm^{-2} 以下。

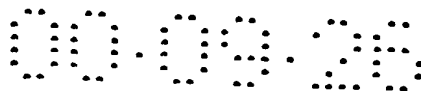
25 41. 根据权利要求 32 ~ 40 中任一项记载的单晶体 GaN 基板，特征是，是具有三维小面的穴或是具有小面的穴的复合体时的穴直径，为 $10 \mu\text{m}$ 到 $2000 \mu\text{m}$ 。

42. 根据权利要求 32 记载的单晶体 GaN 基板，特征是，GaN 的气相成长，是在蓝宝石、SiC、Si、尖晶石、 NdGaO_3 、ZnO、MgO、 SiO_2 、30 GaAs、GaP、GaN、AlN 中任一种单晶体基板成长后，除去衬底基板。

43. 根据权利要求 42 记载的单晶体 GaN 基板，特征是，GaN 的气相

00.09.25

成长，是在具有表面带有开口部分的非晶质或多晶体形成的膜片层的蓝宝石、SiC、Si、尖晶石、NdGaO₃、ZnO、MgO、SiO₂、GaAs、GaP、GaN、AlN 中任一种单晶体基板上，进行成长后，除去衬底基板。



说明书

氮化钪单晶体结晶成长法、氮化钪 单晶体基板及其制造方法

5

本发明是关于由 3-5 族化合物半导体形成的发光二极管(LED)、激光器(LD)等的发光装置中用的 GaN 单晶体基板, 及其结晶成长方法和制造方法。

10 使用 3-5 族氮化物系半导体(GaN、GaInN)的发光装置, 蓝色 LED 等早已得到实际应用。由于不能广泛地得到 GaN 基板, 所以氮化物半导体发光装置, 作为基板, 只能使用蓝宝石。蓝宝石(Al_2O_3)的(0001)面具有 6 次对称性, 在其上成长 GaN 单晶体薄膜。蓝宝石上的 GaN 薄膜、GaInN 薄膜, 错位非常多。可是, 即使这样, 作为蓝色 LED, 使用寿命也相当长。蓝宝石的化学物理特性稳定, 也具有耐热性, 是非常坚硬的稳定的基板材料。

15 因为有这些优点, 作为 GaInN 系蓝色 LED 的基板, 只能使用蓝宝石基板。

但是, 蓝宝石基板仍存在如下问题。蓝宝石基板没有切开面, 而且是极硬的材料。在制造多个 LED 元件的切割成薄片时, 对晶片不能像通常的半导体那样, 由切开面进行自然切割。也不能以机械方式(切块)在纵横方向上切断制成薄片。切块工序又提高了费用。在形成半导体激光器时, 更不能切开制成反射面。因此, 在质量方面也存在问题。还存在的缺点, 就是

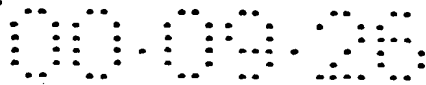
20 制造反射面的费用极高。此外, 蓝宝石是一种绝缘性基板。

这也引发各种问题, 由于具有绝缘性, 不能像通常的 LED 那样, 将基板底面作为电极。为此, 装置的上下面也不能作为电极。将装置的一部分用腐蚀办法清除, 露出 GaN 下层部分, 可将它作为 n 电极。为了使导线和

25 电极连接, 必须进行 2 次电缆结合。在安装下侧电极的半导体层上, 为了降低横向电流流动的阻抗, 必须使半导体层达到一定的厚度。为此加大下侧半导体层的厚度。为了在同一面上制作二个电极。所以需要大面积的切片。由于这种原因, 导致蓝宝石基板上的 GaN 装置的费用增高。

为了解决蓝宝石基板的这些问题, 有人提出使用 SiC 基板。由于 SiC

30 单晶具有切开面, 所以能自然切开。切块工序, 半导体激光器的共振器问题理应得到解决。SiC 具有导电性, 可将下侧电极设在 SiC 基板的底面上。



不必为电极采用间距，只 1 次电缆结合就可完成。而且，SiC 的价格也比蓝宝石高得多，操作较难，供应不稳定。还存在 SiC 基板上成长 GaN 等薄膜的结晶性问题。由于费用很高，至今，SiC 基板的 GaInN 系蓝色 LED 几乎没有得到实际应用。

5 就结晶性问题作一论述。在蓝宝石基板、SiC 基板上成长 GaN 结晶薄膜时，GaN 和基板材料之间晶格常数失配，产生很多错位等缺陷，而导入晶体外延层内。不同材料，晶格常数不同，带来的问题是结晶性很差。现在可以说，当前市售的蓝宝石基板的 GaN 系 LED 装置的晶体外延层(GaN、GaInN 等)上存在 10^9cm^{-2} 高密度的错位。

10 SiC 基板的情况，稍有降低，但也可以在外延层上存在 10^8cm^{-2} 的错位。

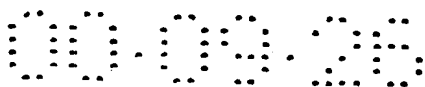
当 Si、GaAs 等半导体具有这种高密度的错位，不能说是有效的装置。为了制作装置，不可缺少无错位结晶 Si 和低错位结晶 GaAs。

不可思议的是，GaN 系薄膜，即使存在这种高密度的错位，作为 LED 也能正常发挥功能。高密度错位并不妨碍 GaN 系 LED 的实际应用。也不能说因为错位而进行劣化。GaInN 系蓝色 LED 的情况，就 LED 的功能讲，15 高密度错位也没有引出特别的问题。

因此作为 LED，虽说它不错，但用作 LD 时，存在这样多的缺陷，仍然存在问题。与 LED 相比，特别是流动高密度电流的 LD，缺陷会引起金属中的晶格结构的混乱，并有缺陷进一步扩大的危险。虽然，GaInN 系的蓝色半导体激光器是用蓝宝石基板制作，但就其寿命还是存在问题的。这大概是 10^9cm^{-2} 这样多的错位，限制了 GaInN 系的 LD 寿命。20

本发明者们认为，当考查这些问题时，就 GaN 半导体装置来说，最理想的基板是 GaN 单晶体，在基板上使用 GaN 单晶体，不存在晶格常数失配的问题。又因为 GaN 具有切开性，所以很容易将晶片切割成薄片，可用作25 激光器的共振器反射面。而且 GaN 晶体有导电性使电源配置简单化。就这一优点，GaN 单晶体最适宜于作基板。无论如何，GaN 单晶体还没有被实际使用，这是因为到目前为止，还没有制造出能实际应用的大型尺寸的 GaN 单晶体。

即使将固体原料加热，GaN 不是形成熔融液，而是升华。因为得到 GaN30 熔融液，也就不能使用从熔融液出发的チョコラルスキー法。可以说在超高压下，存在液相(熔融液)和固相的平衡状态，但在超高压装置中制造 GaN



单晶也是极难的事。例如，在超高压装置中，即使能合成 GaN 单晶，但也是小粒结晶，无论如何，作基板是不适用的。由平衡状态制作出大型结晶，需要巨大的超高压装置。

5 本发明者就技术问题进行了研究，提出通过安装有孔膜片使 GaN 进行气相成长，以降低结晶缺陷密度的方法，这种方法称作横向附晶生长(オ-バ-グロ-ス)成长法，或简单称作横向成长法。

10 本发明者在①特原平 9-298300 号、②特原平 10-9008 号中提出了横向成长法，这种方法是在 GaAs 基板上开设有条状孔、点状孔的膜片，由膜片上使 GaN 进行气相成长，除去 GaAs 基板，得到 GaN 的结晶。这是只制作 1 个 GaN 基板的方法。但在③特原平 10-102546 中提出一种制作多个 GaN 基板的方法，对这样的 GaN 基板使用晶种，进而进行横向成长，制造出厚的坯料，再将坯料加工成薄片。根据本发明者的新方法，一开始就能制造出商业中应用的 GaN 单晶基板。由于 GaN 有切开面，若将 GaN 用于基板，从而克服了切开的问题。由于有 n 型 GaN 基板，所以能在其上制作 LED，15 将 n 电极设在 n 型 GaN 基板的底部。因为没有必要在同一平面上设置 2 个电极，所以节减了薄片的面积。一根导线就可解决。这种 GaN 基板作为 LED 基板是有用的。制作 LD 基板时，由于能够将切开面作为共振器的反射镜，所以非常理想。然而，这种 GaN 基板还存在问题，所以还不能用于 LD 基板。

20 在实现蓝色、紫色的短波长激光二极管中，还不清楚将基板中的缺陷密度进一步减小，是最大的难题。因为是在高电流密度这种过于严格的条件下使用的激光二极管，还不明确错位等缺陷会对激光器的特性和寿命产生严重的影响。可以说，已经知道，为了延长激光器的寿命，必须进一步降低 GaN 结晶的缺陷密度。

25 在过去的方法中，即使用条形状膜片进行横向成长，也不能使 GaN 结晶的错位密度(EPD)达到 $1 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 以下。虽然可以使用这种 GaN 结晶制作激光器，但在制作长寿命的 GaN 系激光器中，强烈要求 GaN 基板的 EPD 在 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下。有必要比现在所达到的水平，进一步降低 EPD。所谓长寿命是指 1 万小时以上的寿命。

30 本发明的第 1 个任务是提供 $1 \times 10^6 \text{cm}^{-2}$ 以下的低错位 GaN 结晶，本发明的第 2 个任务是提供制造这种低错位 GaN 单体基板的方法。

为了解决上述任务，本发明者对利用气相成长法成长结晶的形式进行了研究。

这里为了试验以前的降低错位，作为结晶成长法，不妨回顾一下横向附晶生长法。

- 5 使用条形膜片等进行 GaN 的横向附晶生长时，例如，在以下文献中所记载的，④电子情报通信学会论文志 vol.J81-C-11.No.1.P58-64(1998 年 1 月)和⑤酒井朗、碓井彰“GaN 选择横方向成长而减低错位密度”应用物理第 68 卷第 7 号 P774-779(1999)。在图 14 ~ 图 17 中示出了该工艺。

- 10 图 14 表示在蓝宝石基板上延 GaN 的[11-20]方向使 GaN 设置有条形孔膜片的状态。如图 15，气相成长开始时，首先由有孔膜片优选选择成长，首先成长起源于面(11-22)、面(-1-122)。所以沿着孔形成三角形的 GaN 条纹。由基板开始的错位引发到 GaN 薄膜中，以细线表示错位的方向。由向上成长开始，错位也向上进行。

- 15 填满孔之后，如图 16，GaN 超越膜孔开始在横向上进行延伸。这期间的高度，没有发现有很大变化。最尖端是小面(11-22)、(-1-122)。这小面在横向上成长下去。细线表示的错位在横向上弯曲。

- 20 不久，由邻接的膜孔开始的成长层，在膜孔中间形成合体，小面被埋没掉。在邻接孔的中间产生错位集合的面缺陷。如图 17 所示。其后在 C 面(0001)中，进行二维成长，形成镜面状成长。不用说，可以认为进行镜面状成长，并不容易，但因为其目的是制作平坦光滑的 GaN 单晶，所以在成长过程中，必须一边维持镜面一边成长。

- 25 这种情况已有报导，从孔开始，横向超越，在膜上成长的部分中，贯通错位密度很小。上述文献⑤详细研究了其原因，文献⑤中描述的使用膜片降低错位的理由如下，结晶在 C 轴方向上成长时，错位也向 C 轴方向延伸。在 C 轴方向上连续的错位是贯通错位，可是，在膜片上，横方向(与 C 轴成直角方向)上成长结晶时，错位的大致趋向也是在横方向上延伸。因此可以认为与 C 轴交叉的贯通错位就减少。

- 30 在上述报告例⑤中，描述了在膜片孔中相对基板垂直成长后，开始在横方向上成长。还描述了，在膜片上，在从邻接孔成长结晶成合体部分上形成面状的缺陷部分。这种面状缺陷随着膜厚增加而变小了，当膜厚达到 140 μ m 以上时，也就消失了，这一点在上述文献④中也有报导。因此可以

说, 使用条状孔的膜片, 通过横向附晶生长, 一次就能将 GaN 的 EPD 减小到 10^{-7}cm^{-2} 量级。

本发明者在进行这种 GaN 的横向成长时, 观察研究了成长的详细情况。在以后的论述中, 把在通常的晶体外延层成长中见到的(0001)面, 即, 5 为了和在 C 面上二维成长相区别, C 面以外的小平面简单地称作小面。

在膜片上延伸的结晶, 当膜厚达到 $6\mu\text{m}$ 时形成合体。随后, 结晶在上方(C 轴方向)成长。一边维持二维成长的平面, 一边成长成重复堆积的 C 面。表面是镜面状的平面。成长膜厚由 0.2mm 变化到 0.6mm 时, 成长成各式各样的 GaN 膜。结晶中的错位密度虽有所降低, 但错位密度仍没有下降到 $1 \times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。因此可以说, 用它作为半导体激光器的基板还是很理想的。10

本发明者, 对错位不减少的原因考虑如下。在限定进行向上的单纯二维成长(一边维持平坦性一边重叠 C 面, 即镜面成长), 所以在与 C 面垂直方向上, 错位连续延伸。限定向上自由延伸消灭错位的机制没有发挥作用, 因此, 一边严格维持向上的平坦性, 一边限定进行二维成长, 一旦发生错位, 也就不能消除。15

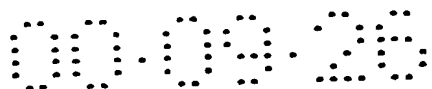
这在文献④、⑤等中进行的镜面成长(在整个表面中, 在 C 轴方向上以等速度成长)还存在一个问题。镜面成长存在的难点是, 当成长温度过高时, 将 GaAs 作为基板, 由于高热, GaAs 基板会严重毁坏。限定将蓝宝石作基板, 成长温度过高, 虽然不存在特殊问题, 但是, 将 GaAs 作基板时, 必须20 进一步将成长温度降低。本发明者使用 GaAs 基板, 因为化学反应方面它比蓝宝石容易, GaN 成长后, 可简单地去除 GaAs 基板。即使这样仍然存在埋伏。

那末再回到错位问题上来, 在降低错位密度中。必须有如何消除一旦产生错位的机制。单纯地在上方以同一速度进行镜面成长是不可能减少错位的。25

本发明者认为, 在结晶中设置消灭错位的机制, 并保持这种机制, 通过进行结晶成长, 有可能降低错位。

研究一种方法, 能够进行结晶成长, 并能将产生的错位消灭机制包含在其中。这样发现了包含消除错位机制的结晶成长方法, 这也就是本发明。

30 本发明不是产生平坦面, 而是在产生小面的条件下进行结晶成长, 不必费事填埋小面, 直到最后仍残留小面, 并能消灭小面的错位。



本发明所说的在小面上消灭错位的机能，是一开始就应意识到用小面消除错位。虽然邻接小面具有界线，但可在小面的界线之中消除掉集合的错位。使小面的界线形成错位的集合面，使错位重合面的交线形成集积错位的多重线。利用小面减少错位时，就能获得比以前低一个量级的 10^6cm^{-2} 以下的低错位。更惊奇的是也能制作出 $10^4\text{cm}^{-2} \sim 5 \times 10^3\text{cm}^{-2}$ 这样更低错位的 GaN 单晶体。

这里所述的小面是不与成长方向直交的面，不是 C 面。在通常的结晶成长中，一边维持平坦面，一边进行成长。因此产生的小面不能很好地成长。但是，本发明反其常识，允许小面产生，在结晶成长中连续存在小面，并进行降低错位。这样就能成长出目前未见到的低错位 GaN 结晶。由此制造低错位的 GaN 基板已成为可能，作为蓝色、紫色半导体激光器用的基板，是最适宜的结晶基板。

本发明的 GaN 成长方式，可描述如下。

(1) 产生小面，但不消灭小面，直到成长最后，仍在存在小面的状态下成长。

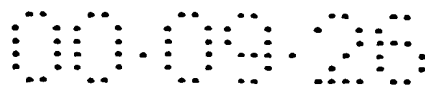
(2) 小面和邻接小面之间存有界线。

(3) 具有数个小面交点的多重点。

这样一开始就能实现 10^6cm^{-2} 以下的低错位 GaN 结晶。

从难以理解着想，必须详细说明。所说的小面是指垂直于成长方向的面(成长面)以外的面。这里，由于在 C 轴方向上成长，所以 C 面是成长面。除 C 面外，形成的都称为小面，因为以后会具体讲述面和方向，这里正好对其定义作一说明。

因为 GaN 是六方晶系(hexagonal)，所以表示轴方向和面方位，采用 4 个指数进行表记方法。虽然也有用 3 个指数的表记形式，但贯用的是 4 个指数的表现形式。a 轴、b 轴，长度相等($a = b$)，形成 120 度，与这些轴直交的 C 轴是个特殊的轴，与 a 轴不等($c \neq a$)。仅以 a 轴和 b 轴表示 ab 面的方向，由于形成不对称性，只好设想一个轴。将它假想为 d 轴。虽然仅用 a、b 就能充分指定方位，因为在不损害对称性的情况下，导入一个多余的轴 d，所以它们不是相互独立的。当用 4 个指数(k、l、m、n)表现一个平行面群时，从原点数第 1 个面，由相切 a 轴、b 轴、d 轴、c 轴的点到原点的距离，称作是 a/k 、 b/l 、 d/m 、 c/n 。这种定义和其他晶系的情况



相同。但是，因为 a 、 b 、 d 轴是包含在平面内的冗长的坐标，所以 k 、 l 、 m 不是独立的，常常存在 $k + l + m = 0$ 的总计规则(サムル-ル)。关于 C 轴和立方晶等情况相同。同等的平行面存在 n 个 C 轴的单位长度时， C 方向的指数定为 n 。4 个指数中，前 3 个存在旋转对称性，但后一个(C 轴)的指数是独立的。

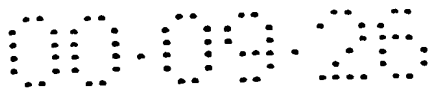
各个面方位用小括号(\cdots)表示，集合的面方位用大括号 $\{\cdots\}$ 表示。所谓集合的面方位是指其晶系可全部对称操作而达到全部面方位的集合。结晶方位也通过相同指数表示。结晶方位使用与垂直它的面的指数相同的指数。个别的方位用方括号 $[\cdots]$ 表示。集合方位用角括号 $\langle \cdots \rangle$ 表示。这些虽然是结晶学的常识，但为了避免混乱必须说明。负指数，则用横线表示，直观上很容易分辨，这也是结晶学的决定。然而，数字上不能画横线，因此在数字的前面加上“-”，表示负数。

所说的 C 轴方向上成长，是指在 6 个方向上具有同等轴的面上成长。小面是 C 面(0001)以外的面，所以是 k 、 l 、 m 中任何一个不为 0 的，叫作小面。

然而，即使这样，由于对称性等，易于出现的小面也难以表示，或者也存在个别不出现的小面。出现频率高的主要小面是 $\{1-212\}$ 、 $\{1-211\}$ 、 $\{n-2nnk\}$ (n 、 k 为整数)、 $\{1-101\}$ 、 $\{1-102\}$ 、 $\{n, -nok\}$ (n 、 k 为整数)等。像上述那样， $\{\cdots\}$ 是集合面的表示。例如， $\{1-212\}$ 面，当形成个别面时，包括 6 个面， $(1-212)$ 、 $(2-1-12)$ 、 $(11-22)$ 、 $(-12-12)$ 、 (-2112) 、 $(-1-122)$ 。这 6 个倾斜面(小面)形成下面所述的反六角锥形状的穴。然而，因为复杂，不能写出 6 个面的个别面指数。虽然简单地以 $\{1-212\}$ 的小面描述，但实际上只举出 6 个同等的面。假使相反，也可以表现为 $\{2-1-12\}$ 、 $\{11-22\}$ 等，这是等价的，完全是和 $\{1-212\}$ 相同的要素的集合。

本发明中，形成错位降低原因的基本原理，可以认为是在面方位不同的小面和小面的界线上，或面方位不同的数个小面的集合多重点上，聚集了错位等缺陷的机制在起作用。

这样，结晶内的错位等缺陷集中在小面的界线面、小面的多重点上，结果，结晶内的错位缺陷能逐渐减少，最后进展成高质量的结晶。与此同时，形成缺陷集合部的小面的界线面、小面的多重点上，缺陷也会增加。本发明的大致原理，就是以上所述。以下对本发明的原理作进一步详细说



明。小面如何对错位产生聚集作用是难以知晓的。对开始 2 个小面处错位进行方向的弯曲, 延伸、然后在具体成长穴的错位聚集进行说明。

一般讲, 错位进行的方向取决于结晶成长的方向。Ga_N 结晶的情况是, 当在膜片孔内的 C 轴方向上进行 2 维成长时, 错位也在 C 轴方向上进行。当超越膜片的边缘时, 结晶成长变成向膜片上的横方向成长方式。结晶成长方向变成横方向时, 错位的进行方向也变成了横方向, 这在有关横向附晶生长的报导中已作出明确说明。

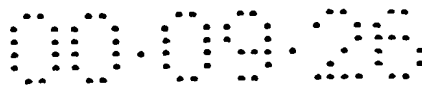
图 14 ~ 图 17 表示横向附晶生长的过程, 这在上面已进行了说明, 为了考虑错位再进行一次回顾。图 14 是在基板上设置了膜片的状态。图 15 表示在基板上成长 Ga_N 的状态。在没有被膜片覆盖的部分上 Ga_N(C 轴方向上) 进行成长。由于膜片上没有成长, 所以 Ga_N 结晶形成三角条纹状。错位是一直向上(C 轴方向)的, 结晶外形的倾斜角已预先确定。当进一步成长时, 如图 16 所示, 结晶向膜片上横向(ab 面内)成长, 错位也在横向上折弯。进一步成长时, 来自邻接孔的 Ga_N 结晶在被复部的中点相汇合, 进一步向上成长。在汇合线处产生较大的缺陷。错位随着汇合线的终端也就消失。以前的横向附晶生长是汇合后成长成平坦面(镜面)。

本发明不是成长成镜面, 而是进行含大量凹凸状小面的成长。这种不同的小面大多数出现交叉的部分。对小面交叉部位的研究, 有二种情况。

(1) 小面的面角度在 180° 以下的情况

首先, 不同面指数的小面之间形成的角度小于 180° 的情况下, 认为界线形成凸状的情况。这示于图 1。描绘成在方柱上由 4 个倾斜面形成锥体。这写成一般的情况。仅考虑到二个小面 Fa、Fb。带有斜线的斜面是小面。平均成长方向是 C 轴方向。

而且, 在小面上的成长方向 A、B 是立于小面 Fa、Fb 上的法线向底面投影的方向, 可以认为错位进行的方向与成长方向是相同的。图 2 中示出了小面面状成长方向和错位进行方向向底面的投影。成长方向 A 和错位进行方向 a 同样向外侧发散的。由于小面汇合成凸状, 所以错位向外进行。错位偏离了小面的界线 m。不同的错位线没有形成公差。可以认为这种情况是继续基底结晶自由进行结晶成长。虽然成长面指数不同有可能产生杂质浓度的差异, 但对于错位等缺陷的动态, 也仅限于继续基底结晶的缺陷, 特别是不会引起所说的错位减少。图 3 示出了成长后的状态。仅仅是厚度



增加, 错位密度没有变化。小面交叉角在 180° 以下(劣角)。没有错位减少效果。

(2) 小面面角度在 180° 以上的情况

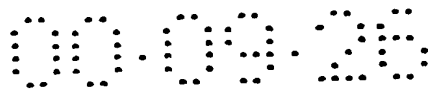
重要的是, 不同面指数的小面形成的角度, 大于 180° 的情况是界线形成凹状的情况。图 4 示出了这种情况。斜线部分是小面 Fa、Fb。平均成长方向是 C 轴方向。在小面上的成长方向 A、B 是立于小面上的法线向底面的投影方向。可以认为错位进行方向与成长方向相同, 图 5 示出了小面面状的成长方向和错位进行方向向底面的投影。成长方向 A 和错位进行方向 a 虽然相同, 但它们是向内侧收缩。由于小面汇合成凹状, 所以错位向内进行。邻接小面面上的不同错位线在界线 m 处形成公差。在界线处折屈成所说的 C 向错位。图 6 所示的错位线 C 聚集在垂直界线的面内。

由于聚集线 m 与结晶成长一起逐渐上升, 所以错位聚集线 m 的轨迹形成面, 这是面状缺陷部分 K。面状缺陷部分 K 能形成小倾角的晶粒边界。面状缺陷部分 K 形成二个小面 Fa、Fb 的二等分面。在小面面上存在的错位被这种面所吸收, 而从小面上消除掉。集中在面状缺陷部分 K 上的错位线仍然斜着向内进行, 所以逐渐停滞在中心线上。错位也从面减少, 因此停滞在中心线上, 这就是本发明降低错位的基本原理。小面面的交叉角度在 180° 以上(优角), 必然具有这种错位减少效果。

以下描述不同面指数的多个小面具有多重点的情况, 虽然和图 4 ~ 图 6 的情况一样, 但图 7 更具体地描述了小面面的集合(穴)情况。实际上观察出现小面的 GaN 成长时, 没有出现像图 1 ~ 3 那样的突起。而是形成像图 4 ~ 图 6 那样的凹部(穴)。本发明就是巧妙地利用了小面的这种非对称性。

图 7 中形成的 $\{1-212\}$ 面符合倒六角锥 EGHJN-D。图 8 是向穴的 C 面投影图。平均成长方向是 C 轴方向。可以认为在穴内成长方向 A-B …… 是与其面成直角方向, 或与表面平行, 与小面面的横向线垂直交叉的方向。在平坦表面上的成长方向是 C 轴方向。沿着小面面的成长方向 A、B …… 的错位线进行延伸。在 Fa 上的错位进行方向 a 与 A 平行。在 Fb 上的错位进行方向 b 与 B 平行。6 个角锥面(小面面)由于以同一速度成长, 所以错位几乎同时达到界线 m。

超越界线 m, 错位是否在邻接小面的面上延伸虽然仍是问题, 但小面的成长方向 B 和错位进行方向 b 是平行的。邻接小面面的成长方向与该



小面面的成长方向相差 60 度。如果形成邻接小面面状的错位, 该错位也必须弯曲 60 度的方向。这是不可能的。即, 错位不可能越过界线 m 。或在界线 m 处消失, 或转向中心。界线 m 是结晶的特异线, 所以仍允许潜在错位。

实际上产生的是平均向上的成长, 所以没有添满穴。尽管穴不能形成
5 很小, 这因为上方开口部分很宽大的缘故。在表面上 C 轴方向的成长, 将速度取为 V , 相对于小面面表面的倾斜度取为 θ , 在小面面上的成长速度取为 $V \sin \theta$ 时, 穴的大小不变, 仅以 V 的速度向上上升。原本的错位伴随着成长而埋没在结晶中。即, 错位线埋没于界线 m 中。由于错位进入到界线 m 中, 在其他区域内的错位也就减少了。

10 错位埋没在邻接小面的二等分面中。将该面称为面状缺陷部分 K 。这示于图 9 中。面状缺陷部分 K 是关于穴中心线以旋转对称相互形成 60° 度角的面。

由于成长向上方进行, 所以位于界线 C 的错位向中心方向推移。错位的汇合滑落到界线 m 而滞留在中心轴线上。这是图 9 多重点 D 的下方连续
15 的线状缺陷部分 L 。

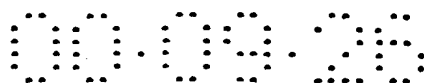
在多重点 D 处, 来自其他小面境界的错位、小倾角的晶粒边界等全部汇合集中。这样, 六个小面形成的穴内, 错位全都集中在多重点 D 处。任何一个错位在其推移的过程中完全消失。残余的进行凝聚, 残存在多重点 D 处。

20 汇合在多重点的错位等缺陷, 伴随着成长在多重点的垂直下方汇合成线状错位缺陷而残存下来。是线状缺陷部分 L 。其他方面, 在小面境界之下也残留带状缺陷(面状缺陷) K , 同时也残存小倾角的粒晶边界。

集中错位的带状面缺陷、小倾角粒晶边界、线状缺陷确实残存在结晶中。因此可以说错位已减少。当大多数错位汇合在界线时而消失掉。由界线集中在多重点时也消失掉。而且集中在非常狭窄区域内的错位, 随着相互作用而消失掉。例如, 刀刃状错位由于彼此冲突而消失掉。因此, 伴随着成长缺陷密度也就不断减少。

25 面状缺陷、线状缺陷等缺陷集合体的形成与成长条件息息相关, 利用最适宜的成长条件也能减少集合体。同样也有时利用成长条件消除小倾角粒晶边界等的面缺陷。这时的结晶非常好。

30 也能观察到利用成长条件将大多数的错位集中在带面状的面缺陷、小



倾角粒晶边界、线状缺陷的集合体附近。作为线状缺陷等的浸蚀穴按一个计算，简而言之，一个多重点D，例如平均集中 10^4 个错位，也就可以说浸蚀穴减少到 10^{-4} 。

到此为止已详细描述了本发明的错位降低方法。然而，不独有偶，仍有重大问题。到目前为止所描述的方法，始终是在该时刻存在小面部位中的错位降低方法。在部分结晶中存在c轴成长部分(镜面成长)时，还不能说在该部分内完全获得错位减少的效果。这是因为c轴成长时的错位仍在c轴方向上进行而没有减少的缘故。

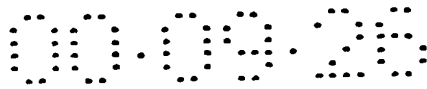
图11表明结晶的纵断面。斜线部分s为c轴成长部分，白底部分w为小面成长部分。图11是在成长方向上这些断面不变的情况。将c轴成长部分s和小面成长部分w的界线取作q。界线q在成长方向上不变。在白底部分W存在上述的错位降低效果。然而，在斜线部分s内错位没有减少。当将开始的EPD取作Q时，这是因为在斜线部分内保存，即使将小面成长部分内的EPD取为0，由于最终的EPD形成比例分配，所以也就形成所谓的EPD = $Qs/(s + w)$ 。降低效果以 $s/(s + w)$ 给出，这最大限度也只能是1/2或1/3。因此，就像实施例中所说的那样，本发明获得了1/10000的减少效果。

关于这一点，本发明者早已准备了巧妙的解决方案，对该解决方案作一叙述。

在GaN结晶的成长中，能否形成小面，取决于成长条件，例如， NH_3 分压、GaN成长速度、成长温度、气体流动等成长条件。通过巧妙地控制这些成长条件，不引起镜面成长，只引起小面成长，与所说的已有方法相反，本发明回避镜面，选择小面。

例如，成长温度越高越容易形成镜面(c面成长)，难以生成小面。也就是说成长温度越低越容易小面成长。成长速度越慢越容易镜面成长，难以生成小面。也就是说当提高成长速度时，易于小面成长。 NH_3 分压低时，易于形成镜面。即，也就是说通过提高 NH_3 分压，促使小面成长。 HCl 分压低易于形成镜面。也就是说提高 HCl 分压，易于小面成长。即，采用与镜面成长相反的条件时，就能进行小面成长。

在GaN结晶的成长中，变动这些成长条件在横方向变化小面面的存在区域、也可在任何区域内观察厚度方向以获取小面成长的经验，把这种小



面成长的经验简单地称作“小面成长历史”。按时间变动条件，在整个面积中，获取小面的成长历史。由于小面成长的部分不形成错位种子，所以在以后的镜面成长中也不存在错位。通过这样做，可在整个表面中获得低错位密度。将结晶断面向上的高度取为 Z ，由于成长厚度与时间成比例，所以高度 z 与时间 t 也成比例。就时间 t 而论，所说的历史也表现包含时间。结晶中取三维坐标 (x, y, z) ，并定义成小面特性的函数 $W(x, y, z)$ 。这种情况 (x, y, z) 将形成小面成长部分取为 1，不是这种情况则取为 0 的特性函数。

$W(x, y, z) = 0$ 点 (x, y, z) ，镜面成长

10 $W(x, y, z) = 1$ 点 (x, y, z) ，小面成长

二维历史特性函数 $W(x, y)$ ，若从表面点 (x, y) 向下做垂线在 z 向任何一处小面成长 $W(x, y, z) = 1$ ，将点 (x, y) 的 W 取为 1， z 方向任何一处没有小面成长时，点 (x, y) 的 W 取为 0 的函数。

将 $W(x, y) = \max_z \{W(x, y, z)\}$ 定义为历史特性函数。这就是说在形成 1 的 z 方向任何一处小面进行成长。在整个表面上 $W(x, y) = 1$ 的话，整个表面具有小面的历史。然而，例如，在整个表面上，即使 $W(x, y) = 1$ ，也就是说，在相对于 z 的任意 xy 面上必然 $W(x, y, z) = 1$ 。在某个时刻(某个 xy 平面)上，形成 $W(x, y, z) = 1$ 的点很多的话，在整个表面上必然 $W(x, y) = 1$ 。

20 图 12 表明这种情况的成长面的纵断面。白底是小面成长部分(穴成长部分) W 。这存在吸收错位的作用。在成长初期，暂时存在很宽的小面成长区域(白底)。这时，小面成长区域由面状缺陷和线状缺陷吸收错位。随后，在其上部分，即使产生 c 轴成长，由于没有错位种子，所以也就不存在错位。图 12 中，即使存在斜线部分(镜面成长部分)，在其下方一旦存在白底(小面成长)，也就几乎没有错位。直到成长结束时刻，斜线部分(镜面成长部分)面积很大，也存在很少的错位。

图 13 是一种更极端的情况。成长初期，在整个面上产生小面成长(白底)。由于产生小面成长，所以错位很低。以后改变了成长条件，即使是 c 轴成长(镜面成长)，由于没有错位种子，所以没有错位传送。这种横断的小面成长区域对整个面上低错位化起到作用。

观察轴向，在任何处，如果有小面成长的经历，以后即使进行 c 轴成

说明书附图

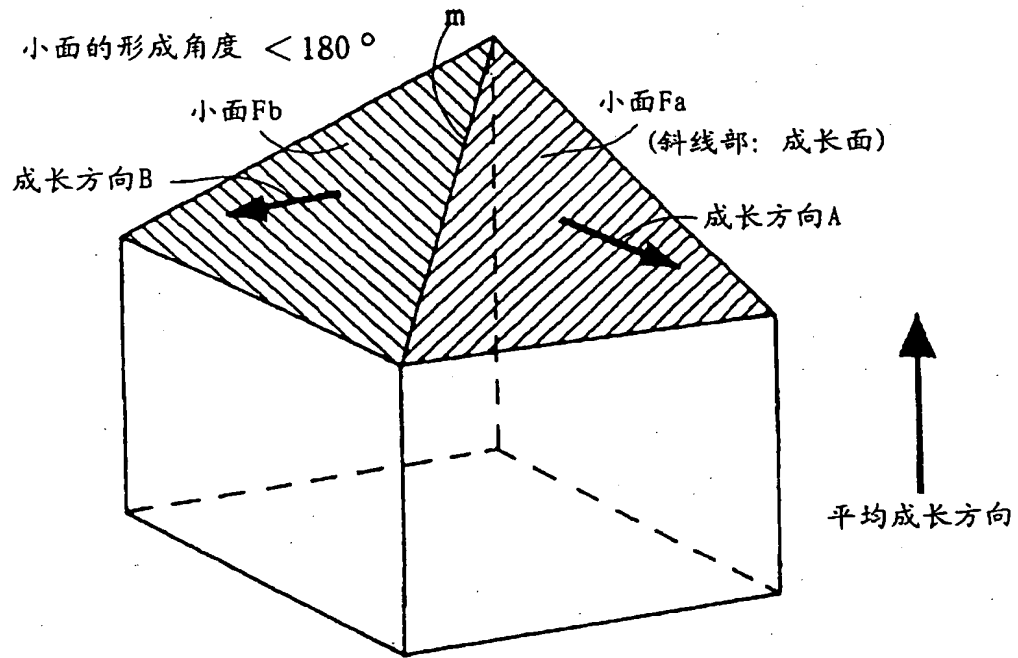


图 1

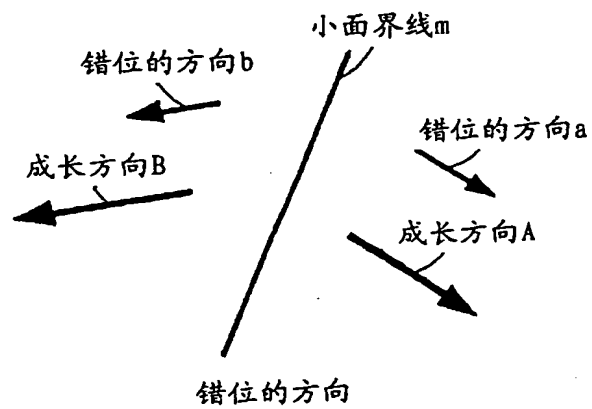


图 2

成长后

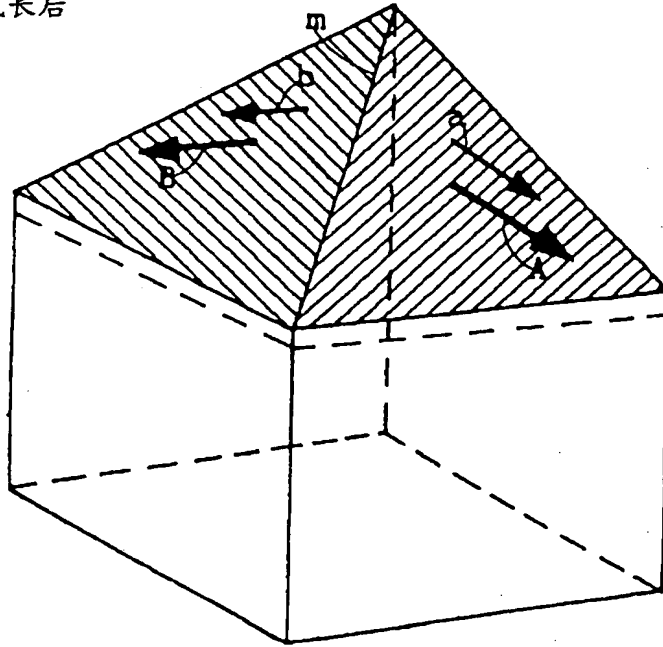


图 3

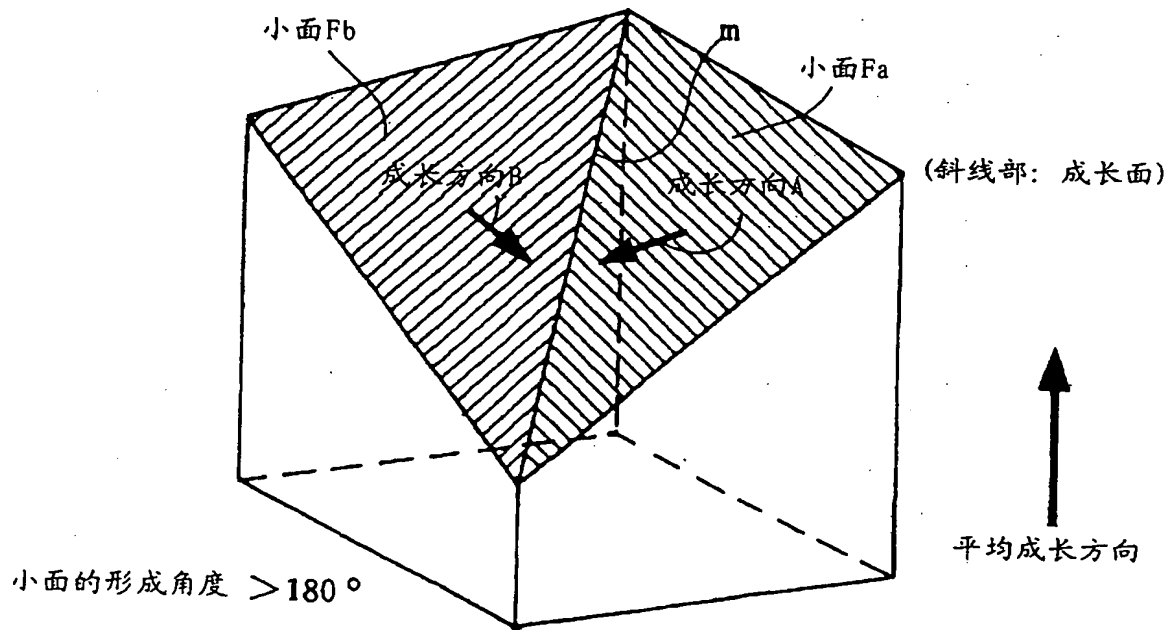


图 4

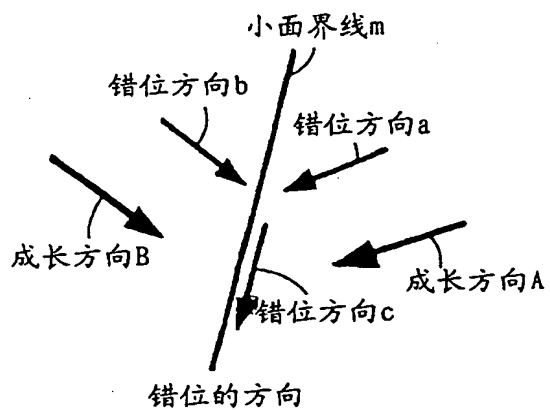


图 5

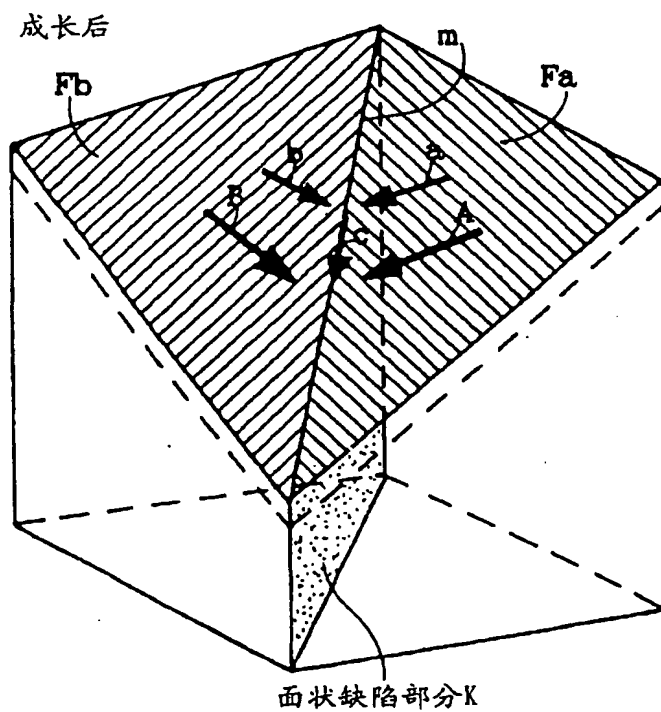


图 6

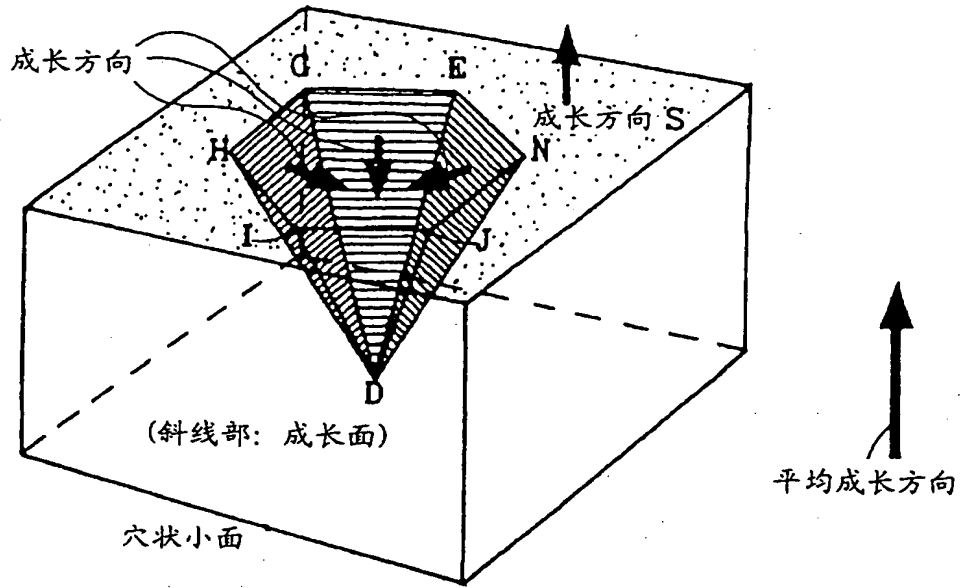


图 7

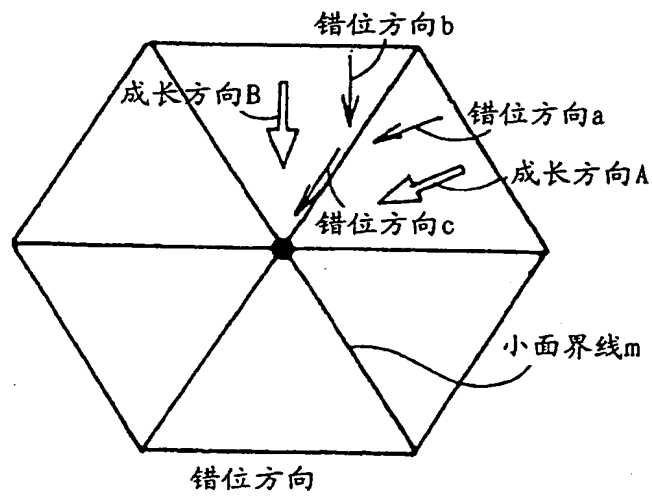


图 8

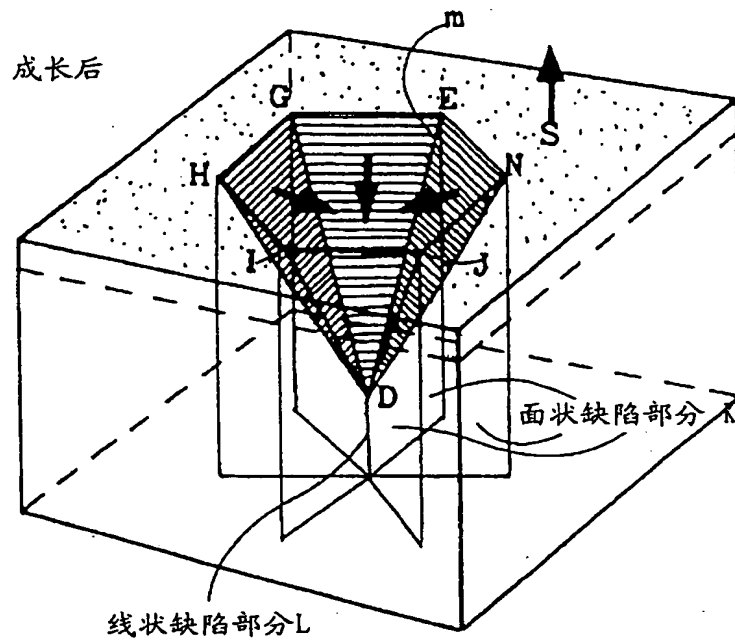


图 9

00.09.28

穴状小面内的错位

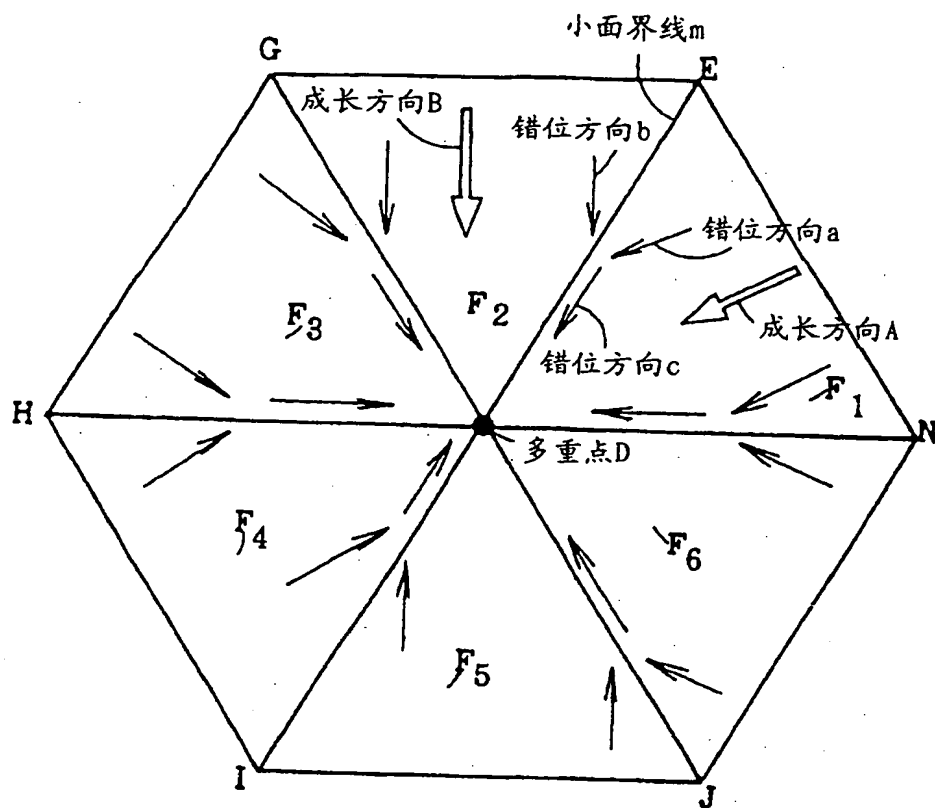


图 10

穴部分的历史

A 几乎以一定穴面形状成长的情况 白色区：穴面历史

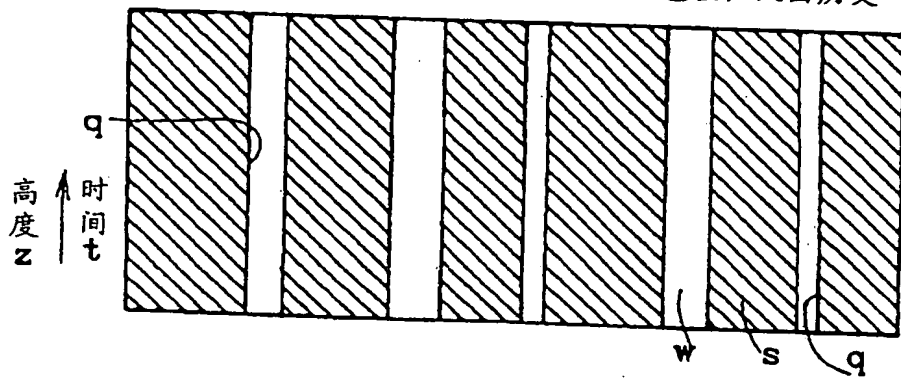


图 11

穴部分的历史

B 成长中穴面形状变化的情况 白色区：穴面历史

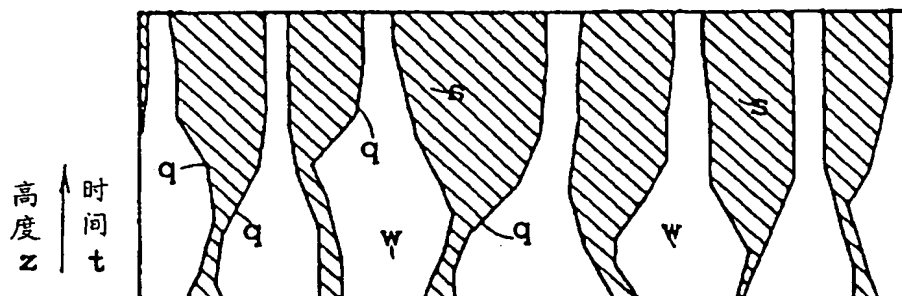
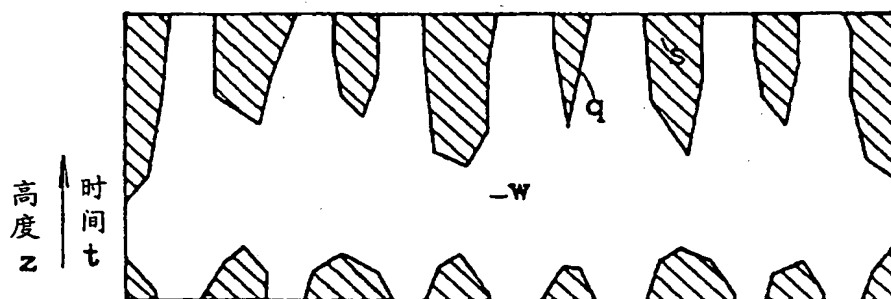


图 12

穴部分的历史

C 成长中穴面形状变化的情况 白色区：穴面历史



结晶中错位密度 $C < B < A$

图 13

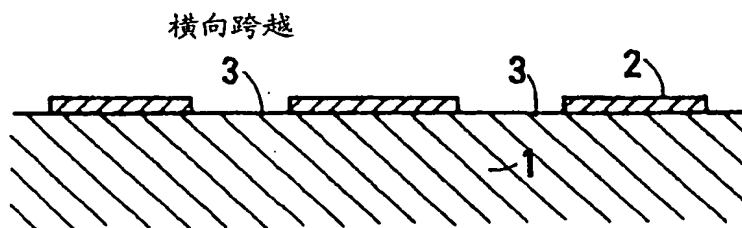


图 14

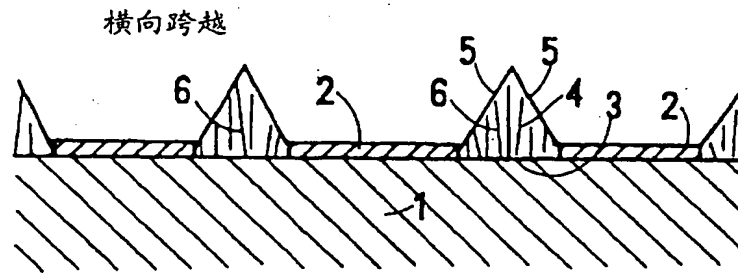


图 15

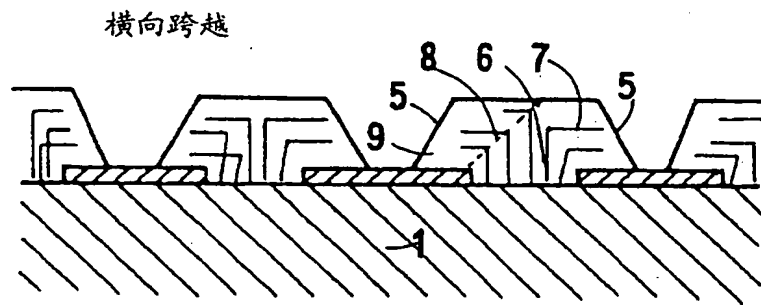


图 16

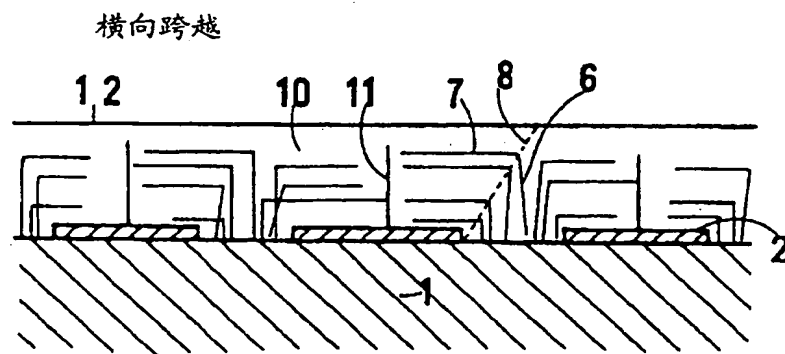


图 17

制造GaN基板的过程

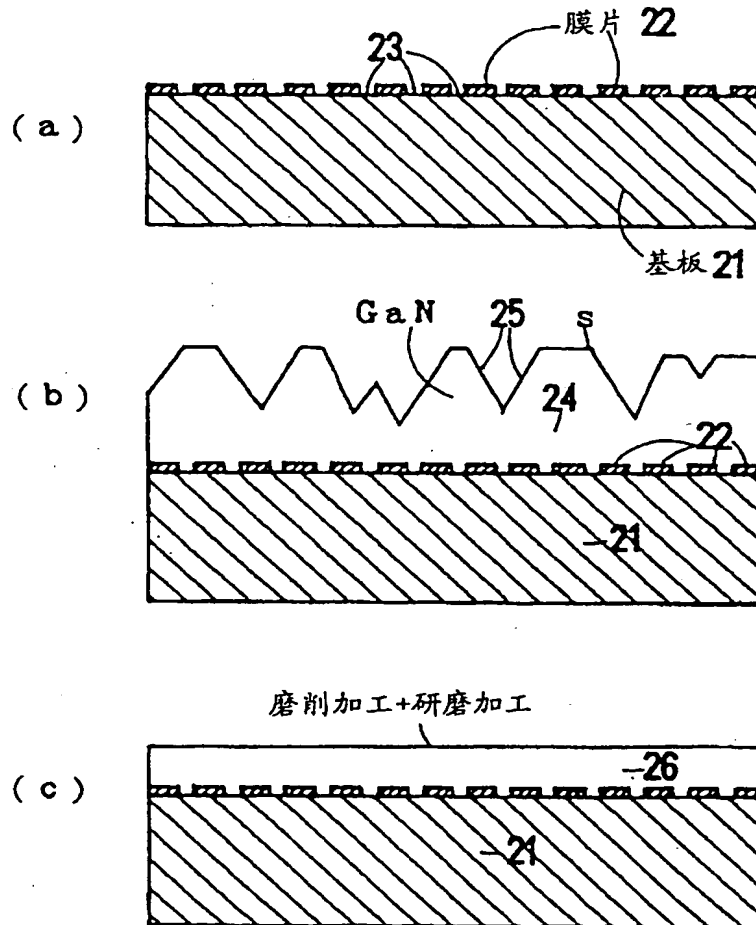


图 18

制造GaN基板的过程

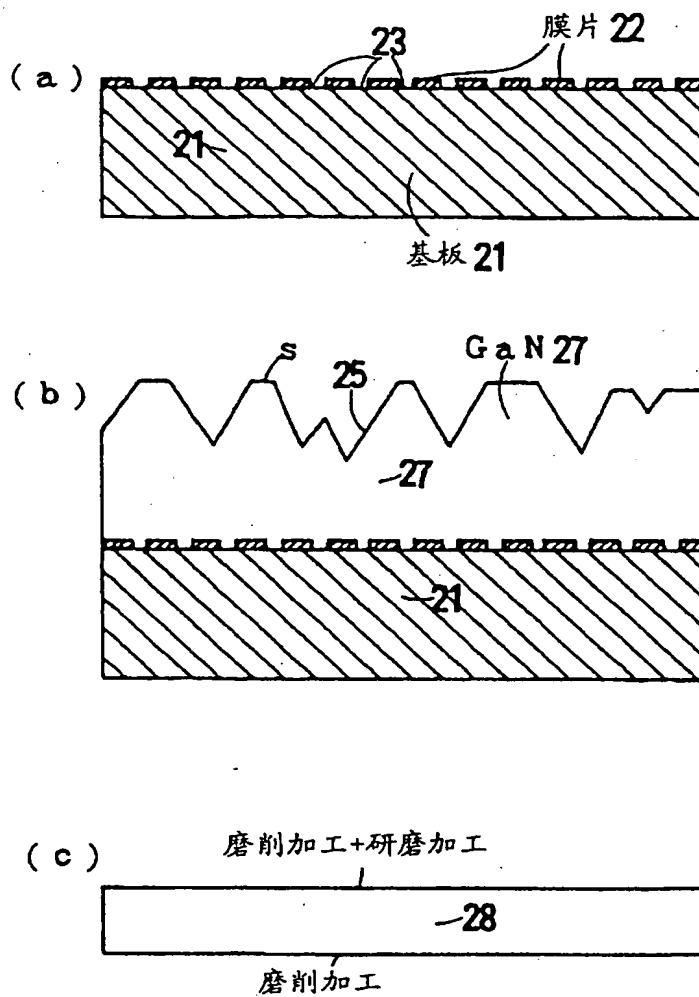


图 19

GaN基板的制造过程

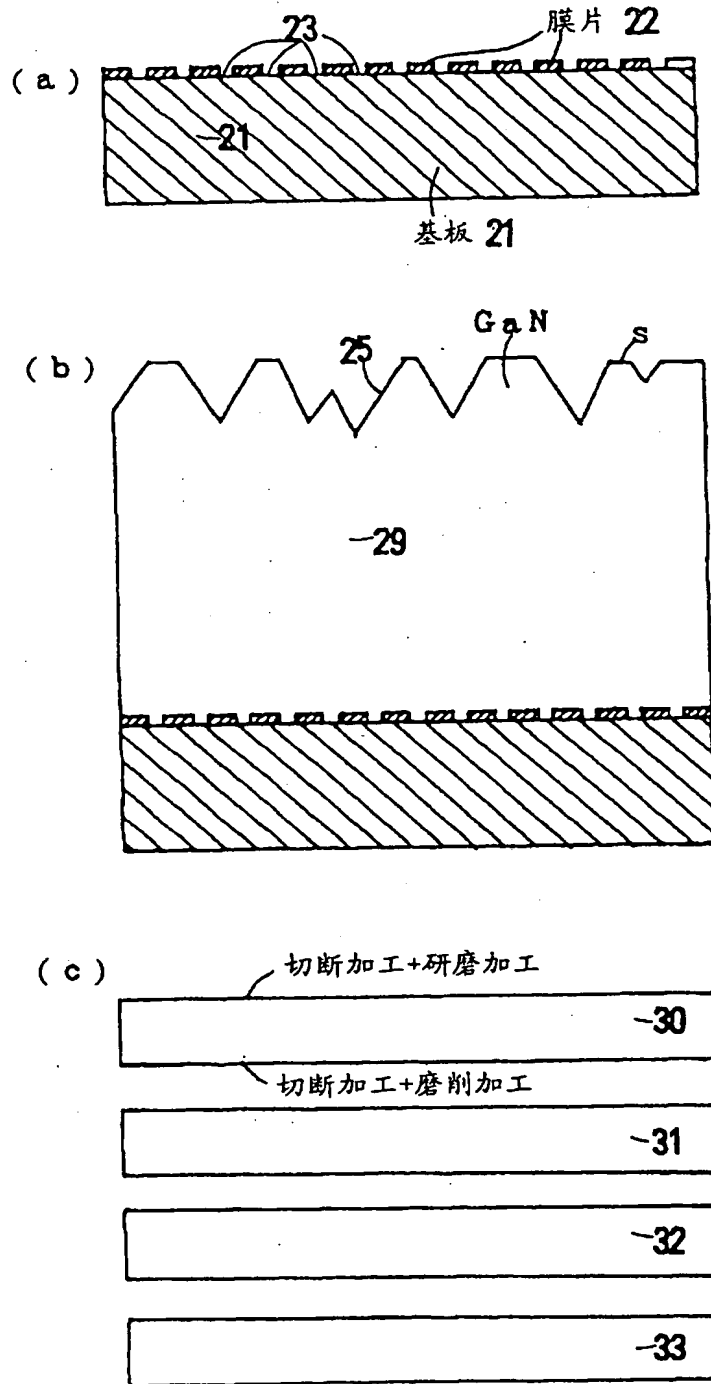


图 20

GaN基板的制造过程

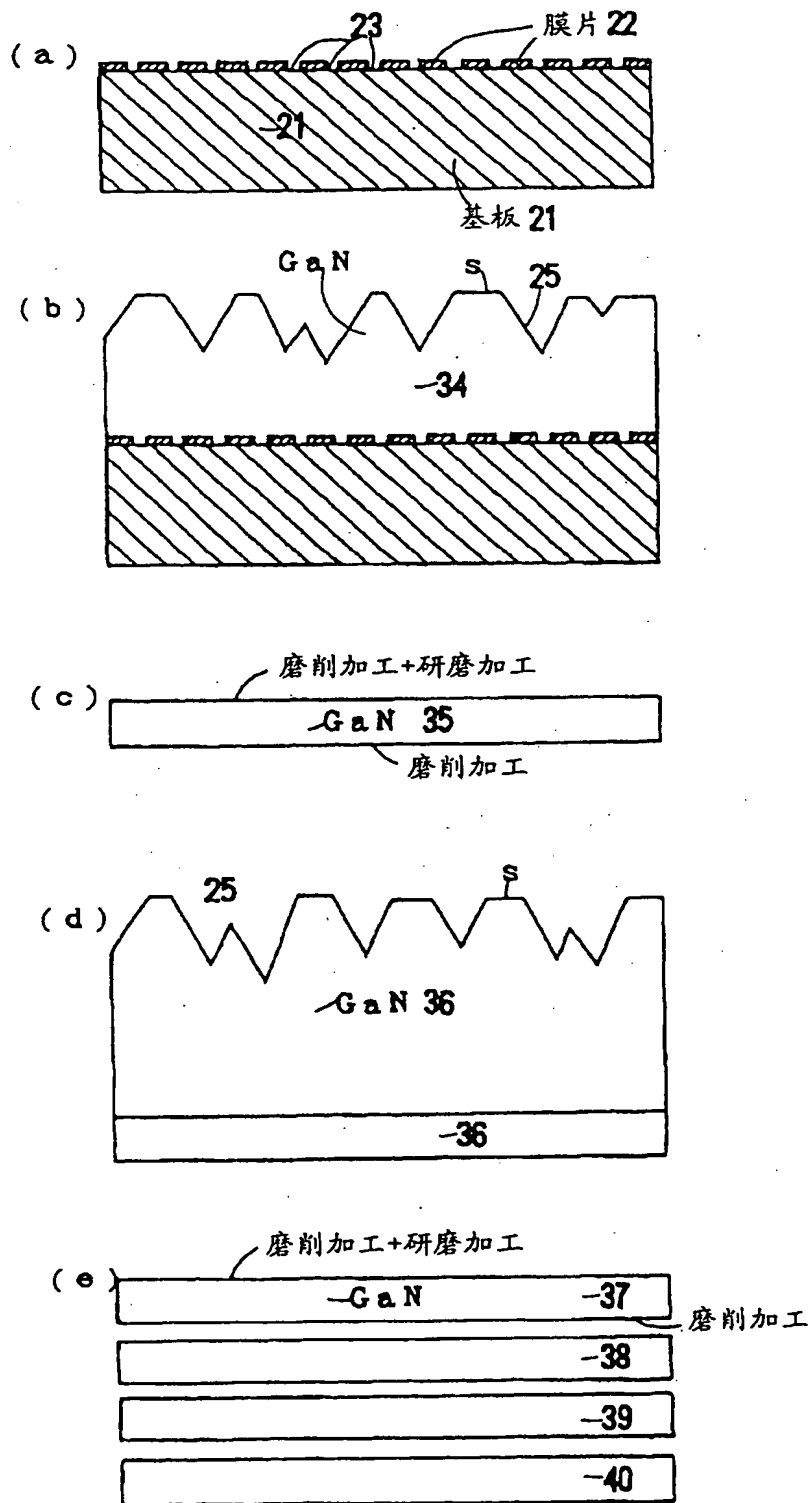


图 21